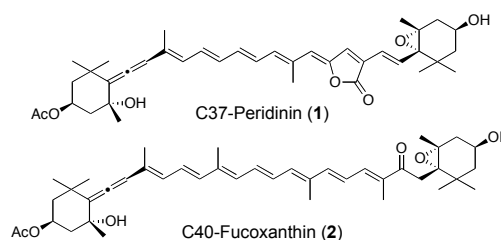


2011 年度 博士論文要旨

有機合成が先導する海洋光合成を担う多官能性カロテノイドの機能解明

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 勝村研究室 梶川 敬之

光合成は、葉緑体で光を吸収し、二酸化炭素と水から酸素やデンプンを作り出す自然界のエネルギー変換機能である。そのメカニズムの初期過程において、カロテノイドは補助集光色素として吸収した光エネルギーを、光合成反応の主体であるクロロフィルへ伝達する非常に重要な役割を担っている。その中で、海洋性カロテノイドであるペリジニン(1)およびフコキサンチン(2)は、光合成色素タンパク Peridinin or Fucoxanthin-Chlorophyll a-Protein (PCP or FCP) complex の中で、吸収した光をほぼ 100%近い高い効率でクロロフィルへエネルギー伝達する。



この超効率の現象にはこれらカロテノイドの特異な構造が原因であると推定されている。すなわち、共にアレン結合を持ち、ペリジニンは、イリデンブテノリド環および一般的なカロテノイド C40 より炭素数が 3 少ない C37 から構成され、フコキサンチンは β -ケトエポキシド構造を持つことが挙げられる。一方で、分子分光学の分野では、新たなエネルギー準位である Intramolecular Charge Transfer state (ICT 準位) (Fig. 1)や分子内電荷移動現象(CT character) (Fig. 2)と

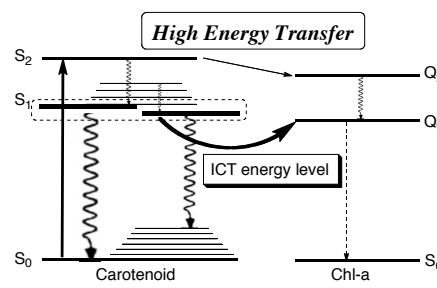


Fig. 1 ICTエネルギー準位

と呼ばれる 2 つの特殊な励起状態が関与していることが推定されている。しかしながら、これまでの研究では 2 つのカロテノイドの複雑な構造のため天然物しか扱うことができず、そのため機構解明に向けたアプローチの方法が制限されており、研究の進展はあまり見られていなかった。そこで有機合成を基盤とし、構造の複雑さ故に全く研究されていなかったカロテノイドの構造と機能の関係に焦点を当てた新しいアプローチを開始した。

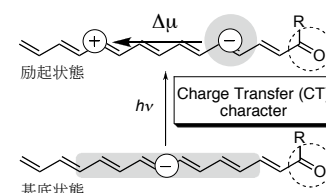


Fig. 2 分子内電荷移動現象

ペリジニンの特異な官能基であるアレン結合や炭素数 37 という骨格に注目し、ペリジニンがなぜアレン結合を持つのか？また、なぜ炭素数が一般的なものより 3 個少ない 37 個であるのか？という問題を解決するため、Fig. 3 のような類縁体を設計し、Fig. 4 に示すハーフセグメントのミニライブラリーを構築することで一連の類縁体を合成する計画を立てた。これらの合成では、2 つのセグメントの改良ジュリア反応を行った後、光異性化反応により望むトランス体へと収束させることで望む類縁体を効率的に合成することができた。

さらに共同研究により、ペリジニン類縁体を用いた分光学的測定を行った。その結果、機構解明の鍵となる新たなエネルギー準位・ICT 準位の存在を実証し、どのような化合物においてもすべて同じ位置

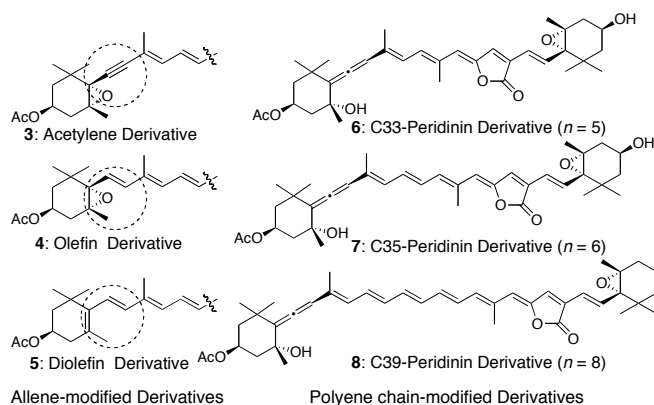


Fig. 3 設定したペリジニン類縁体

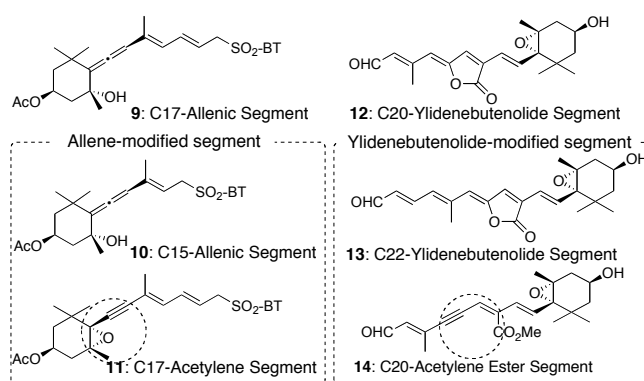


Fig. 4 ハーフセグメントのミニライブラリー

に収束するという極めて特異な性質を初めて明らかにすることができた。これは一般的なエネルギー準位とは全く異なる性質である。また、もう一つの鍵となっている分子内電荷移動現象(イオンの性質)において、ペリジニンのアレンや C37 という炭素骨格が大きな電荷移動を誘起していることを見出した。これらは、超効率的なエネルギー伝達機構解明に向けての大きな手掛かりとなるものである。

そこで次の段階として、先の分光学的測定で得られた結果が一般性をもつかどうかを検討するため、ペリジニンと同様の機能を有するフコキサンチンに注目した。この合成はこれまで一例しかなく、その合成法も立体化学を制御できていなかった。そこでまず、類縁体合成に適用可能な効率的かつ立体選択的な合成法の確立を試みた。その結果、カロテノイド合成で重要となる立体選択的なエポキシ化法を新たに開発することで、立体化学を制御した初めてのフコキサンチンの全合成を達成した。また、その合成法をもとにペリジニンの時と同様にハーフセグメントのミニライブラリー化へと展開し、アレンおよび共役鎖長を改変した類縁体を合成することができた。さらに、これらのフコキサンチン類縁体を用いて、ペリジニン類縁体の時と同様に分光学的測定を行った。その結果、鍵となる新たなエネルギー準位・ICT 準位が存在することのさらなる確証を得、共役鎖長を変えた類縁体において、すべて同じ位置に収束するという特異な性質の一般性を実証することができた。

以上のように、2 つの多官能性カロテノイドが持つ特有の官能基に着目し、一連のカロテノイド類縁体を創製することに成功した。さらに、種々の類縁体の分光学的測定を行った結果、天然物の分光学的な測定だけでは証明できなかった ICT 準位の存在およびその性質を明らかにし、その一般性も実証した。またもう一つの鍵となる励起状態での分子内電荷移動現象において、ペリジニンのアレンや炭素数 C37 という骨格が分子内で大きな電荷移動を誘起していることを初めて見出した。これらの成果は、エネルギー伝達機構解明に向けた重要な手掛かりとなるものであり、有機合成を用いることで大きく機構解明研究を進展させることができた。